

Docket No.: H6790.0002/P002
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Eiko Hibino, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: PHASE CHANGE OPTICAL RECORDING
MEDIUM

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-212313	July 22, 2002

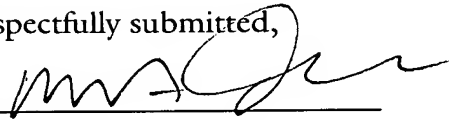
Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: H6790.0002/P002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 21, 2003

Respectfully submitted,

By 

Mark J. Thronson

Registration No.: 33,082

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &

OSHINSKY LLP

2101 L Street NW

Washington, DC 20037-1526

(202) 785-9700

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-212313

[ST.10/C]:

[JP 2002-212313]

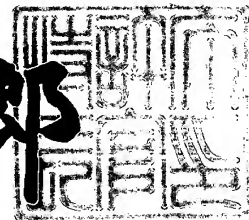
出 願 人
Applicant(s):

株式会社リコー

2003年 3月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3018908

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205539

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 相変化型光記録媒体

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 鈴木 栄子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 譲原 肇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 出口 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 三浦 裕司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 安部 美樹子

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社 リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100094466

【弁理士】

【氏名又は名称】 友松 英爾

【電話番号】 03-3226-4701

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007777

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010869

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 相変化型光記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が ZrO_2 を含む混合物からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 2】 下部保護層と記録層との間に ZrO_2 を含む混合物からなる下部界面層を有することを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 ZrO_2 を含む混合物が下記式で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の相変化型光記録媒体。

$$[(ZrO_2)^{1-\alpha}(X)^{\alpha}]^{\beta}(Z)^{\gamma}(ZnS)^{\delta}$$

X : Mg、Ca、Sc、Y、希土類から選ばれる 1 種以上の元素の酸化物

Z : 薄膜では非晶質である 1 種以上の酸化物

α : 2 ~ 15 (モル%)

β : 40 ~ 100 (モル%)

γ : 0 ~ 60 (モル%)

δ : 0 ~ 60 (モル%)

$\beta + \gamma + \delta = 100$

【請求項 4】 上部界面層の膜厚が 1 ~ 18 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 5】 下部界面層の膜厚が 1 ~ 100 nm であることを特徴とする請求項 2 ~ 4 の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 6】 上部保護層材料として、少なくともバルク状態の熱伝導率が $10 W / (m \cdot K)$ 以下の材料を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 7】 上部保護層材料が下記式で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

$$(ZnS)^{100-\varepsilon}(SiO_2)^{\varepsilon}$$

ε : 10 ~ 100 (モル%)

【請求項 8】 上部保護層の膜厚が 2 ～ 2 0 n mであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 9】 記録層が少なくとも S b、T e、G eを含み、S bとT eの原子比率 $S b / (S b + T e)$ が、0. 6 5 ～ 0. 8 5、G eの含有量が 2 ～ 7 原子%であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 1 0】 記録層が、更に 1 ～ 7 原子%の I n又はG aを含有することを特徴とする請求項 9 記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 1 1】 記録層の膜厚が 8 ～ 2 2 n mであることを特徴とする請求項 9 又は 1 0 記載の相変化型光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相変化型光記録媒体に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体レーザービーム照射により情報の記録・再生及び消去可能な光記録媒体には、磁化の反転を行い記録消去する光磁気記録方式と、結晶と非晶質の可逆的相変化を利用し記録消去する相変化記録方式がある。後者は単一ビームによる繰り返し記録が可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることを特徴とし、コンピューター関連や映像音響に関する記録媒体として応用されている。

相変化型光記録媒体は基板上の記録層薄膜にレーザー光を照射することにより記録層を加熱し、記録層構造を結晶と非晶質間で相変化させることによりディスク反射率を変えて情報を記録・消去するものである。通常は記録状態が非晶質相、消去状態が結晶相になるようにしており、記録層、保護層などを成膜して形成された媒体は、更に、大口径レーザービーム照射等により初期結晶化された状態で使用が開始される。

【0 0 0 3】

相変化型光ディスクに非晶質マークを記録する方法として通常使用されている

方式を図 1 に示した。レーザーパワーを記録パワー P_w 、消去パワー P_e 、バイアスパワー P_b ($P_w > P_e > P_b$) の 3 値に変調して記録・消去を行う。マーク部では、 P_w と P_b からなるパルス列を照射する。 P_w により記録層は溶融し、その後 P_b に変調することにより急冷されるため、溶融領域は非晶質相となる。更に P_e に変調することにより、非晶質部の後端を結晶化し、所定の長さのマークを形成する。繰り返し記録する際には、既に記録されているトラック上に、同様に変調されたレーザーを照射することで、既に記録されているマークを消去しながら新しいマークを所定位置に形成する直接繰り返し記録が可能である。

【0004】

相変化型光記録媒体の最も簡単な構成としては、透明基板上に、下部保護層、記録層、上部保護層、反射層がこの順番、或いは、逆順に成膜されているもので、下部保護層側からレーザーを照射して記録再生を行う。上下の保護層としては通常、 ZnS と SiO_2 の混合物、記録層としては Ag 、 In 、 Ge 、 Sb 、 Te 等からなる混合物、反射層としては Al 合金や Ag 合金が用いられる。 Ag 合金が用いられる場合には上部保護層と反射層との間に硫化防止層が設けられることもある。記録層の組成等によっても異なるが、このような構成の光記録媒体に繰り返し記録を行うと、数百から数千回の繰り返し記録で次第にジッターが増大して使用に耐えられなくなってしまう。

【0005】

そこで、繰り返し記録耐久性を向上するために、記録層に接する保護層の一部又は全部に ZrO_2 を含む材料を用いることが提案されている。これらは、 ZrO_2 の優れた耐熱性・機械強度に注目したものである。しかし、 ZrO_2 を含む材料を記録層に接するような構成とするだけでは、広い記録パワー領域において十分な繰り返し記録耐久性を発揮することはできない。特に記録パワーが低い場合には十分低いジッターを得ることができない。

例えば特開平 5-144085 号、特開平 8-180458 号、特開 2000-348380 号、特開 2000-182277 号各公報に開示された発明では、光学条件及び熱条件が最適化された構成とはなっていないので、広い記録パワーマージンで繰り返し記録耐久性がある光記録媒体を実現できない。 ZrO_2 を

含む層の組成も本発明とは異なる。

また、特開平 1 1 - 3 3 9 3 1 4 号公報に開示された発明では、 ZrO_2 を含む層を記録層に接するように用いてはいるが、下部保護層側の界面に限定されている。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、広い記録パワーマージンを持ち、繰り返し記録耐久性に優れた相変化型光記録媒体の提供を目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の 1) ～ 1 1) の発明によって解決される。

1) 透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が ZrO_2 を含む混合物からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

2) 下部保護層と記録層との間に ZrO_2 を含む混合物からなる下部界面層を有することを特徴とする 1) 記載の光記録媒体。

3) ZrO_2 を含む混合物が下記式で表されることを特徴とする 1) 又は 2) 記載の相変化型光記録媒体。

$$[(ZrO_2)_{1-\alpha}(X)_\alpha]^\beta(Z)^\gamma(ZnS)^\delta$$

X: Mg、Ca、Sc、Y、希土類から選ばれる 1 種以上の元素の酸化物

Z: 薄膜では非晶質である 1 種以上の酸化物

α : 2 ～ 1 5 (モル%)

β : 4 0 ～ 1 0 0 (モル%)

γ : 0 ～ 6 0 (モル%)

δ : 0 ～ 6 0 (モル%)

$$\beta + \gamma + \delta = 1 0 0$$

4) 上部界面層の膜厚が 1 ～ 1 8 nm であることを特徴とする 1) ～ 3) の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

5) 下部界面層の膜厚が 1 ～ 1 0 0 nm であることを特徴とする 2) ～ 4)

の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

6) 上部保護層材料として、少なくともバルク状態の熱伝導率が $10 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下の材料を用いることを特徴とする 1) ~ 5) の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

7) 上部保護層材料が下記式で表されることを特徴とする 1) ~ 6) の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

$$(\text{ZnS})_{100-\varepsilon} (\text{SiO}_2)_\varepsilon$$

$$\varepsilon : 10 \sim 100 \text{ (モル\%)}$$

8) 上部保護層の膜厚が $2 \sim 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする 1) ~ 7) の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

9) 記録層が少なくとも Sb 、 Te 、 Ge を含み、 Sb と Te の原子比率 $\text{Sb} / (\text{Sb} + \text{Te})$ が、 $0.65 \sim 0.85$ 、 Ge の含有量が $2 \sim 7$ 原子%であることを特徴とする 1) ~ 8) の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

10) 記録層が、更に $1 \sim 7$ 原子%の In 又は Ga を含有することを特徴とする 9) 記載の相変化型光記録媒体。

11) 記録層の膜厚が $8 \sim 22 \text{ nm}$ であることを特徴とする 9) 又は 10) 記載の相変化型光記録媒体。

【0008】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明は、下部保護層／記録層／上部保護層／反射層から構成される相変化型光記録媒体において、少なくとも記録層と上部保護層との間に ZrO_2 を含む材料からなる上部界面層を設けることを特徴とする。

この構成により、記録のパワーマージンが広く、繰り返し記録耐久性に優れた相変化型光記録媒体を得ることができる。

更に、下部保護層と記録層との間に ZrO_2 を含む材料からなる下部界面層を設けた構成にしても良く、 ZrO_2 を含む材料の組成を工夫したり、界面層以外の他の層構成を工夫すること、例えば上部保護層として、少なくともバルクの熱伝導率が $10 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下の材料を用いることなどによって、一層優れた相変化型光記録媒体を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

繰り返し記録耐久性を向上させるためには、結晶－非晶質間の相転移を繰り返し速やかに行う必要がある。繰り返し記録によりジッターが上昇してしまう場合、マーク間及び短マークの反射率が低下する現象が見られる。これは、繰り返し記録の際、消去、即ち結晶化がうまく行われず、一部初期の結晶状態に戻らない反射率の低い部分が蓄積されていったためと推測される。

本発明の構成とすることにより、繰り返し記録によってもマーク間や短マークにおける反射率の低下は見られなくなり、ジッターの上昇が抑えられる。これは、 ZrO_2 を含む層に核形成促進効果があり、比較的低温における結晶化を促進しているためと推測される。

【 0 0 1 0 】

結晶化は結晶核の生成と結晶成長の2つのプロセスを経て進行するが、SbとTeの原子比が3：1付近のSb－Te二元系を母層とした材料の場合は、記録・消去の際、均一核生成は殆ど起らず、非晶質部は、結晶部との界面からの結晶成長によって結晶化が進行する。図2に非晶質マークにレーザーが照射され、結晶部との界面から結晶成長が進行し、結晶化していく様子を模式的に示した。

図3には温度と結晶成長速度の関係を示した。図3から分るように結晶成長が高速で進行するのは融点直下の特定の温度範囲である。従って、マークの端が結晶成長が高速で進行できる温度に達しなかった場合には、結晶成長の進行が遅いために消し残りが生じてしまう。

【 0 0 1 1 】

ビームが照射されたとき、結晶成長が高速で進行する温度以上になる領域がマークの幅に対して十分大きければ、マークの端部から高速に結晶化が進行するが、マークの幅と同程度であると、マークの太さが均一でなく一部太くなってしまっている場合や、記録ビームのトラッキングが中心部から少しずれてしまった場合に、必ずしもマークの端の全てが結晶成長が高速に進行する温度にはならないことがあるため、消し残りが生じてしまうことになる。

ZrO_2 を含む界面層を用いた場合には、結晶核が生成されるためにマークの端の温度が低めで結晶成長速度が十分速くない場合でもマーク内部に結晶核が生

成され、結晶核からの結晶成長により結晶化が進行するので、消し残りが生じ難くなり、繰り返し記録耐久性が向上していると推測される。

【 0 0 1 2 】

保護層としてよく用いられる ZnS と SiO_2 の混合物をスパッタにより成膜した膜は X 線回折を撮っても結晶性を示す鋭いピークが現れないのに対し、 ZrO_2 を含む混合物を同様に成膜して X 線回折を撮ると結晶性を示す鋭いピークが現れる。このことから、 ZrO_2 を含む混合物は ZnS と SiO_2 の混合物よりも結晶化し易い材料であることが分る。従って、 ZrO_2 を含む混合物が結晶化していることにより、記録層の結晶核生成を促進していると考えられる。

光吸収により記録層で発生した熱は主に反射層へ拡散し、冷却が行われる。従って、記録層の膜厚方向では上部保護層側から冷却され、結晶化が始まる。このため、上部保護層側に結晶核生成促進効果のある界面相を設けると効果的に結晶化が促進される。更に、下部保護層側にも界面相を設けることにより、結晶化が一層促進されるので、繰り返し記録耐久性は一層向上する。

【 0 0 1 3 】

ZrO_2 は波長 660 nm における屈折率が 2.2 程度と十分に高く、吸収は殆どない。光学的には ZnS と SiO_2 の混合物と類似の性質を示すことから、界面層として用いるだけではなく、上部保護層を全て ZrO_2 を含む層とする構成も考えられる。しかし、これだけでは後述する比較例に示すように低パワー側の記録特性が劣化してしまう。この理由として、 ZrO_2 を含む層の熱伝導率が $ZnS-SiO_2$ に比べて大きく、記録層の温度が上がらないためと考えられる。そこで、この欠点を、 ZrO_2 を含む層の膜厚を厚くすることにより補おうと試みたが、ジッターが全体的に劣化してしまい、記録層と反射層の間に ZrO_2 を含む混合物からなる層のみを設けて、広いパワー領域で良好な特性を得ることは非常に困難であった。

【 0 0 1 4 】

バルク状態で種々の熱伝導率を持つ、表 1 に示した酸化物や窒化物を、 ZrO_2 を含む混合物からなる上部界面層と反射層との間に上部保護層として形成して確認したところ、 SiO_2 や、 $(ZnS) 80$ モル% $(SiO_2) 20$ モル%の

ように $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下の材料の中に低パワー側の記録特性を劣化させない効果があることが分った。薄膜の熱伝導率を測定することは困難であるが、バルク状態の熱伝導率の特性がある程度反映され则认为られる。但し、 ZrO_2 を含む材料のように、バルクの熱伝導率は $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であっても不十分な場合もあり、形成された薄膜の構造等の違いにより、バルク状態の熱伝導率の関係が全てそのまま適用できる訳ではないことに注意が必要である。

以上のように、記録層と反射層との間に、記録層に接するように ZrO_2 を含む層を設け、更に、少なくともバルクの熱伝導率が $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下の上部保護層を設けた構成とすることにより、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた相変化光記録媒体を形成することができる。

【0015】

【表1】

(表中の熱伝導率の値はバルクの文献値、或いは実測値)

材 料	熱伝導率 [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
Al_2O_3	26
MgO	42
AlN	320
SiC	45~270
Si	148
CdS	30
ZnS	27
$(\text{ZrO}_2 - 3\%\text{Y}_2\text{O}_3)$	5.1
$(\text{ZrO}_2 - 3\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{80}$ $(\text{TiO}_2)_{20}$	1.9
$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	8.6
SiO_2	1.5

【0016】

次に、 ZrO_2 を含む混合物の組成について説明する。

ZrO_2 を含む混合物には、 Mg 、 Ca 、 Sc 、 Y 、希土類から選ばれる1種以上の元素の酸化物を、 ZrO_2 に対し2~15%モル固溶させたもの (α : 2~15) をスパッタリングのターゲットとして用いる。これにより、部分的又は全体的に、 ZrO_2 の最高温相である立方晶が室温まで安定相として存在するこ

とができ、相転移による大きな体積変化が回避され、ターゲット作成中の割れを防止できる。

更に、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等の薄膜では非晶質である酸化物を混合してもよい。これは、 ZrO_2 に Mg 、 Ca 、 Sc 、 Y 、希土類から選ばれる1種以上の元素の酸化物を固溶させただけの場合は、結晶性が強く、繰り返し記録における結晶化促進効果が得られる反面、 $80^{\circ}C$ 程度の高温における非晶質マークの保存安定性が損なわれてしまうためである。薄膜状態では結晶性を殆ど示さない酸化物を混合することにより、 ZrO_2 の結晶性も弱められるため、保存安定性には有利になる。

【0017】

混合させる割合は、記録層自身の保存安定性とも関連してくる。

記録層の保存安定性が良く、 ZrO_2 に Mg 、 Ca 、 Sc 、 Y 、希土類から選ばれる1種以上の元素の酸化物を固溶させただけの材料（ $\beta : 100$ ）を用いても特に問題が無い場合もある。しかし、記録層の保存安定性がそれ程よくない場合には、前記非晶質性の酸化物をある程度混合させるが、混合割合が60モル%を越えると ZrO_2 の結晶化促進効果が明確ではなくなるので、上限は60モル%（ $\gamma : 0 \sim 60$ ）とする。

更に ZnS を混合しても良い。これは、 ZrO_2 は成膜速度が遅く、膜厚を厚くしたい場合には時間がかかり過ぎて基板変形を起してしまったり、タクトが長くなりコスト高になってしまうためである。 ZnS は ZrO_2 に比べると10倍以上の速度で成膜が可能であり、これを混合することによって ZrO_2 の成膜速度も速くすることができる。但し、60モル%を越えると ZrO_2 の結晶化促進効果が明確ではなくなるので、上限は60モル%（ $\delta : 0 \sim 60$ ）とする。

なお、 ZrO_2 の特性を活かすためには、 ZrO_2 に Mg 、 Ca 、 Sc 、 Y 、希土類から選ばれる1種以上の元素の酸化物を固溶させた材料を少なくとも40モル%含有させる必要がある（ $\beta : 40 \sim 100$ ）。

【0018】

ZrO_2 を含む層の膜厚は、1nmより薄いと効果が明確でないため、1nm以上とする。上部界面層として用いる場合は上限を18nmとする。これより厚

くなると記録層の到達温度が不足している分を上部保護層で補う場合に、反射層と記録層との間の上部界面層と上部保護層の合計膜厚が厚くなってしまい、反射率が低くなり過ぎてしまう。下部界面層として用いる場合には、光学特性のみを考慮すればよいが、100 nmより厚いと成膜効率が悪く、膜の応力に起因する膜剥がれも起り易くなるので、100 nm以下とする。

【0019】

上部保護層材料としては前述したように、少なくともバルクの反射率が10 W / (m · K) 以下の材料を用いるが、中でもZnSとSiO₂の混合物は低パワー側の記録特性を良好にする効果が大きい。ZnSは屈折率nが大きいので光学的な調整効果が大きく、また、成膜速度も速いという利点があるが、単体では熱伝導率が大きく低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られないため、熱伝導率の小さいSiO₂を混合して用いる。SiO₂は10モル%以上混合すれば、低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られる。また、SiO₂は単体で用いてもよい(ε: 10~100)。SiO₂は屈折率nがZnS程は大きくないが、熱伝導率が小さいので低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られる。また、Sを含まないため、反射層としてAg又はAg合金を用いた場合でも上部保護層と反射層との間に硫化防止層を設ける必要がない。

上部保護層の膜厚は、2 nm以上とすることで低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られる。上限は上部界面層との兼ね合いで決まるが、20 nmより厚くすると冷却速度が遅くなり過ぎて、特に高線速で記録する場合には良好な記録が行えなくなり、また、再生光により劣化し易くなってしまうので、20 nm以下とする。

【0020】

次に、記録層について説明する。

ここでは、記録層として原子比が3:1近傍のSb-Teを母相とした材料について詳しく説明するが、モル比が2:1のGeTe-Sb₂Te₃の混合物を母相とした記録層にも適用できる。

記録・消去の際の結晶化は、前者の場合は非晶質との界面からの結晶成長により進行し、後者の場合は非晶質中の均一核形成により進行する。どちらの場合で

も、界面相として ZrO_2 を含む材料を用いることにより核生成が促進されるので、消し残りが生じ難くなり、繰り返し記録耐久性は向上する。

【0021】

SbとTeの原子比が3：1近傍のSb-Teは繰り返し記録特性に優れた相変化記録材料である。SbとTeの配合比を変えることにより、結晶化速度を調整することが可能であり、Sbの比率を高くすると結晶化速度を速くすることができる。本発明者らの実験によれば、Sbが65原子%以上であれば、少なくともCDの1Xの線速（1.2 m/s）で記録が可能である。Sbがこれよりも少ないと、1.2 m/sでも繰り返し記録によるジッターの上昇が大きく、良好な記録を行えなかった。Sb比を高くしていくにつれて、結晶化速度も速くなり、より高線速で良好な記録が可能になっていく。評価装置等の制約により、どの程度の線速まで良好な記録が可能であるかの上限は確定できていないが、少なくともDVD5倍速（17.5 m/s）までは繰り返し記録が可能である。しかし、Sbが85原子%を越えると結晶化速度の上昇率が急激になり、非晶質マークの形成が殆どできなくなってしまった。従って、Sb-Te二元系におけるSbの比率は65原子%以上、85原子%以下とすることが好ましい。

【0022】

しかし、Sb-Teの二元系だけでは非晶質相の安定性が悪く、例えば、70～80℃程度の高温環境下では50時間以内に非晶質マークが結晶化してしまうという問題がある。そのため非晶質相の安定性を高められるような第3元素を1種類以上添加して用いる。

このような第3元素としては、Geが有効であり、少量の添加でも保存信頼性を飛躍的に向上できる。添加量は2原子%以上であれば、DVD2倍速相当以上の結晶化速度の速い記録層においても非晶質安定性を向上させる効果が期待できる。添加量が増える程その効果は高くなるものの、特に結晶化速度が速く、高線速記録に適した記録層の場合、添加量が多すぎると、記録感度及び繰り返し記録特性の低下を招くため、多くても7原子%以下とすることが望ましい。

【0023】

更に、In又はGaを添加すると、結晶化速度を速くし、かつ、結晶化温度を

上げることにより保存安定性を向上させることができる。

前述したGeは保存安定性向上に効果的ではあるが、結晶化速度を遅くしてしまうため、一定の結晶化速度を確保するためにはGeの添加に伴い、Sb比率を高くする必要がある。しかし、Sb比率が高くなると記録感度が低下する傾向がある。

これに対し、InやGaを添加すれば、Sb比率を高くせずに結晶化速度を速くすることができ、記録感度に優れた記録層とすることができる。InやGaの添加量は、1原子%より少ないと効果が明確でなく、多すぎると繰り返し記録特性及び再生光安定性が低下してしまうため7原子%以下とすることが望ましい。

【0024】

その他に、結晶化速度の調整等の目的でAg、Bi、C、Ca、Cr、Cu、Dy、Mg、Mn、Se、Si、Sn等を添加しても良い。

以上のように、少なくともGe、In又はGa、Sb、Teを適切に組み合わせて用いることにより所望の記録線速において繰り返し記録特性、記録感度、保存安定性に優れた記録層を形成することができる。

記録層の膜厚は、8nmより薄いと変調度が小さく、また、再生光安定性も低下してしまうため8nm以上とし、22nmより厚いと繰り返し記録によるジッタの昇が大きいと、22nm以下とする。

【0025】

反射層としては従来Alを主成分とした合金が使用されている。Alは反射率が高く、熱伝導率も高いことに加え、ディスク化した場合の経時安定性にも優れている。しかし、記録層材料の結晶化速度が速い場合には、反射層として従来よく使用されているAl合金を用いたディスクでは、記録マークが細くなり易く、十分な変調度を有する記録を行うことは困難な場合があった。この理由としては、結晶化速度が速いと記録時に熔融領域の再結晶化領域が大きくなってしまい、形成される非晶質領域が小さくなってしまふことが挙げられる。

再結晶化領域を小さくするためには、上部保護層を薄くして急冷構造とすればよいが、単純に上部保護層を薄くしただけでは、記録層が十分に昇温されず、熔融領域が小さくなってしまふため、再結晶化領域を小さくできたとしても、結局

、形成される非晶質領域は小さくなってしまう。

【 0 0 2 6 】

しかし、波長 6 5 0 ～ 6 7 0 n m における屈折率 ($n + i k$) の n 、 k が共に A l より小さい金属を反射層に用いると、記録層の吸収率は向上し、変調度も大きくすることができる。

n 、 k 共に A l より小さい金属としては A u、A g、C u、及びそれらを主成分とした合金が挙げられる。ここで、主成分とするとは、9 0 原子%以上含有することを意味し、好ましくは 9 5 原子%以上である。

これらの純金属について、 $\lambda = 6 6 0 \text{ n m}$ におけるスパッタ膜の屈折率の実測値、及び、熱伝導率の文献値 (バルク) の値を表 2 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

	n	K	熱伝導率 [W / (m · K)]
A u	0 . 1 5	3 . 5	3 1 5
A g	0 . 1	4 . 1	4 2 7
C u	0 . 2 5	2 . 9	3 9 8
A l	1 . 3	6 . 5	2 3 7

【 0 0 2 8 】

表 2 より、A u、A g、C u は、何れも A l より熱伝導率が高いことが分る。従って、これらを反射層として用いると、記録層の光吸収率を向上させ、記録層の温度を上昇させて溶融領域を大きくする効果があると同時に、冷却速度も向上させるため冷却時の再結晶化領域が小さくなり、A l 合金を用いた場合よりも大きな非晶質領域を形成することが可能になる。

記録マークの変調度は光学的な変調度とマークの大きさによって決まり、光学的な変調度が大きくマークが大きい程大きくなる。従って、記録層として、結晶化速度が速い材料を用いて、高線速記録を行う場合でも、上記反射層を用いれば、吸収率が大きく冷却速度が速いことから大きな記録マークが形成でき、また、結晶と非晶質の反射率差も大きいことから変調度の大きい記録が可能になる。

【 0 0 2 9 】

Au、Ag、Cu、及びそれらを主成分とする合金の中でも、特に、Ag及びAg合金は比較的安価であり、また、同様に安価なCu及びCu合金に比べて酸化し難いため、経時安定性に優れた媒体を形成することができ、反射層として好ましい。但し、硫化には弱いため、上部保護層にSを含むような材料を用いる場合には、硫化防止層が必要となる。

硫化防止層は、3nm以上の厚さがあれば、スパッタにより形成された膜はほぼ均一になり、硫化防止機能を発揮する。これより薄いと、部分的に欠陥を生じる確率が急に高くなってしまう。

【0030】

硫化防止層の材料に要求される性質としては、Sを含まないこと、Sを透過しないこと等が挙げられる。

本発明者らが、種々の酸化膜や窒化膜等を硫化防止層として形成し、記録特性や保存信頼性の評価を行ったところ、SiC、Si、又はそれらの何れかを主成分とする材料が硫化防止層として優れた機能を持つことが分った。ここで、主成分とするとは、材料中にSiC又はSiを90モル%以上含有することを意味し、好ましくは95モル%以上である。

反射層の膜厚は90nm以上であれば透過光が殆どなくなり、光を効率的に利用できるので、90nm以上とする。膜厚は厚い程冷却速度が速くなり、結晶化速度の速い記録層を使用する場合には有利であるが、200nm以下で冷却速度は飽和し、200nmより厚くしても記録特性に変化がなく、成膜に時間がかかるだけなので、200nm以下とすることが好ましい。

【0031】

下部保護層は耐熱性の保護膜としての役割の他に、光学的特性を調整する役割を担う。膜厚は40nmより薄いと耐熱性が悪く、繰り返し記録によるジッター上昇が大きくなってしまうため40nm以上とする。また、220nmより厚いと成膜効率が悪く、膜の応力に起因する膜剥がれ等も起り易くなるため好ましくない。よって、40～220nmの範囲内、より好ましくは40～80nmの範囲内で、反射率及び変調度が大きく取れるような膜厚を選ぶ。

下部界面層を使用する場合には、下部界面層の分だけ、下部保護層の膜厚を減

らすなど、全体で光学特性を満足するように調整する。

【0032】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、何れの実施例及び比較例の場合も、直径12cm、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.74 μ mの案内溝付きポリカーボネートディスク基板上に下部保護層、（下部界面層）、記録層、上部界面層、上部保護層、硫化防止層、反射層をこの順にスパッタにより成膜し、更に、反射層上にスピコートで形成された有機保護膜を介して、直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネートディスクを接着したものを、大口径LDにより初期結晶化して試料として用いた。

評価は、基板側から波長660nm、NA0.65のレーザー光を照射し、線密度0.267 μ m/bit、EFM+変調方式でランダムパターンを繰り返し記録することにより行った。

【0033】

実施例1

下部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚65nm、記録層としてAg₁In₃Sb₇Te₂₀Ge₄を膜厚15nm、上部界面層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)80モル%(TiO₂)20モル%を膜厚2nm、上部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚10nm、硫化防止層としてSiを膜厚4nm、反射層としてAgを膜厚140nm形成したディスクを初期結晶化した後、繰り返し記録特性を評価した。

図4に線速14m/s、Pw=15mW、17mW、19mW、Pe=4.4~5.6mW、Pb=0.1mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは10%以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による

反射率低下も見られなかった。

【0034】

実施例 2

上部界面層として ($\text{ZrO}_2 - 3 \text{モル}\% \text{Y}_2\text{O}_3$) 40モル% (TiO_2) 40モル% (SiO_2) 20モル%を膜厚 2 nm 形成した点以外は、実施例 1 と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図 5 に線速 14 m/s、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、17 mW、19 mW、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター (data to clockジッター、クロストークなし) の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10% 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0035】

実施例 3

記録層として $\text{Sb}_{76}\text{Te}_{20}\text{Ge}_4$ を膜厚 15 nm 形成した点以外は実施例 1 と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図 6 に線速 14 m/s、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、17 mW、19 mW、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター (data to clockジッター、クロストークなし) の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10% 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0036】

実施例 4

下部保護層として (ZnS) 80モル% (SiO_2) 20モル%を膜厚 63 nm、下部界面層として ($\text{ZrO}_2 - 3 \text{モル}\% \text{Y}_2\text{O}_3$) 40モル% (TiO_2) 40モル% (SiO_2) 20モル%を膜厚 2 nm、記録層として $\text{Ag}_1\text{In}_3\text{S}$

$\text{b}_7\text{Te}_{20}\text{Ge}_4$ を膜厚 15 nm、上部界面層として (ZrO_2 - 3 モル% Y_2O_3) 80 モル% (TiO_2) 20 モル% を膜厚 2 nm、上部保護層として (ZnS) 80 モル% (SiO_2) 20 モル% を膜厚 10 nm、硫化防止層として Si を膜厚 4 nm、反射層として Ag を膜厚 140 nm 形成したディスクを初期結晶化した後、繰り返し記録特性を評価した。

図 7 に線速 14 m/s、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、17 mW、19 mW、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター (data to clock ジッター、クロストークなし) の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10 % 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0037】

比較例 1

上部界面層を設けず、上部保護層として (ZnS) 80 モル% (SiO_2) 20 モル% を膜厚 12 nm 形成した点以外は、実施例 1 と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図 8 に線速 14 m/s、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、17 mW、19 mW、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター (data to clock ジッター、クロストークなし) の変化の様子を示した。

図から分るように、 $P_w = 15 \text{ mW}$ と 17 mW の場合は、繰り返し記録 10000 回までジッターが 10 % 以下であるが、 $P_w = 19 \text{ mW}$ の場合は、100 回を越えると 10 % を越えてしまった。 $P_w = 19 \text{ mW}$ の場合には繰り返し記録によって 1 % 程度の反射率低下も見られた。

【0038】

実施例 5

上部界面層として (ZrO_2 - 3 モル% Y_2O_3) 80 モル% (TiO_2) 20 モル% を膜厚 14 nm、上部保護層として (ZnS) 80 モル% (SiO_2)

20 モル%を膜厚 6 nm 形成した点以外は、実施例 1 と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図 9 に線速 14 m/s、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、 17 mW 、 19 mW 、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター (data to clock ジッター、クロストークなし) の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10 % 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0039】

比較例 2 ～ 3

下部保護層として (ZnS) 80 モル% (SiO₂) 20 モル%を膜厚 65 nm、記録層として Ag₁In₃Sb₇Te₂₀Ge₄ を膜厚 15 nm、上部保護層として (ZrO₂ - 3 モル% Y₂O₃) 80 モル% (TiO₂) 20 モル%を膜厚 16 nm (比較例 2)、或いは膜厚 18 nm (比較例 3)、反射層として Ag を膜厚 140 nm 形成したディスクを初期結晶化した後、繰り返し記録特性を評価した。

図 10、図 11 に、それぞれ比較例 2、比較例 3 のディスクに対し、線速 14 m/s、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、 17 mW 、 19 mW 、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター (data to clock ジッター、クロストークなし) の変化の様子を示した。

図 10 から分るように、比較例 2 の場合は、 $P_w = 17 \text{ mW}$ 、 19 mW と高パワー側では良好な繰り返し記録特性が得られたが、 $P_w = 15 \text{ mW}$ では初回から良好な特性が得られなかった。

また、上部保護層の膜厚を厚くして記録層の到達温度を上げ、低パワー側の記録特性も良くしようとしたのが比較例 3 であるが、図 11 から分るように、全体的にジッターが上昇してしまい、低パワー側の特性の改善効果も見られなかった。

【0040】

【発明の効果】

本発明 1～8 によれば、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を提供できる。

本発明 9～11 によれば、少なくとも CD 1 X (1.2 m/s)～DVD 5 X (17.5 m/s) までの広い線速領域で良好な繰り返し記録特性、保存安定性を有する優れた光記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

相変化型光ディスクに非晶質マークを記録する方法として通常使用されている方式を示す図。

【図 2】

非晶質マークにレーザーが照射され、結晶部との界面から結晶成長が進行し、結晶化していく様子を模式的に示す図。

【図 3】

温度と結晶成長速度の関係を示す図。

【図 4】

実施例 1 の光記録媒体に対し、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図 5】

実施例 2 の光記録媒体に対し、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図 6】

実施例 3 の光記録媒体に対し、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図 7】

実施例 4 の光記録媒体に対し、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図 8】

比較例 1 の光記録媒体に対し、10000 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

ターの変化の様子を示す図。

【図 9】

実施例 5 の光記録媒体に対し、1 0 0 0 0 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図 1 0】

比較例 2 の光記録媒体に対し、1 0 0 0 0 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図 1 1】

比較例 3 の光記録媒体に対し、1 0 0 0 0 回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【符号の説明】

P w 記録パワー

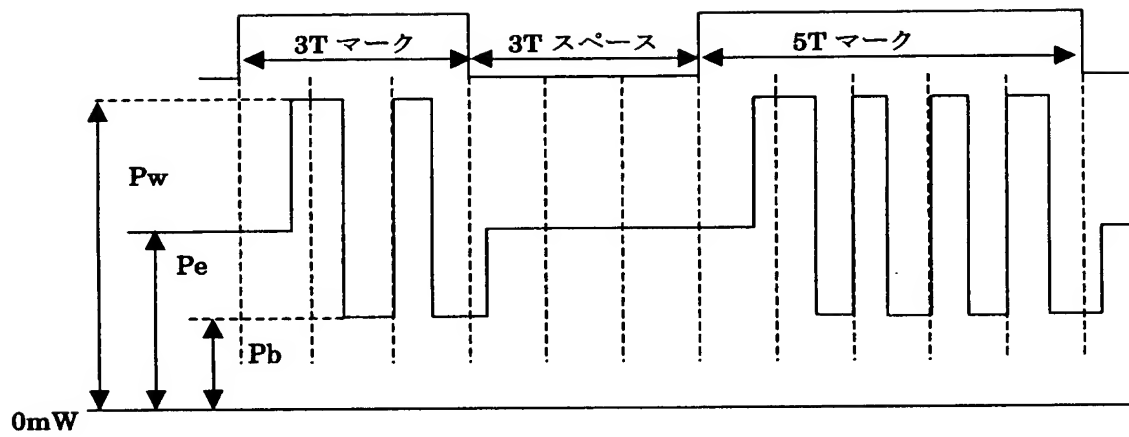
P e 消去パワー

P b バイアスパワー

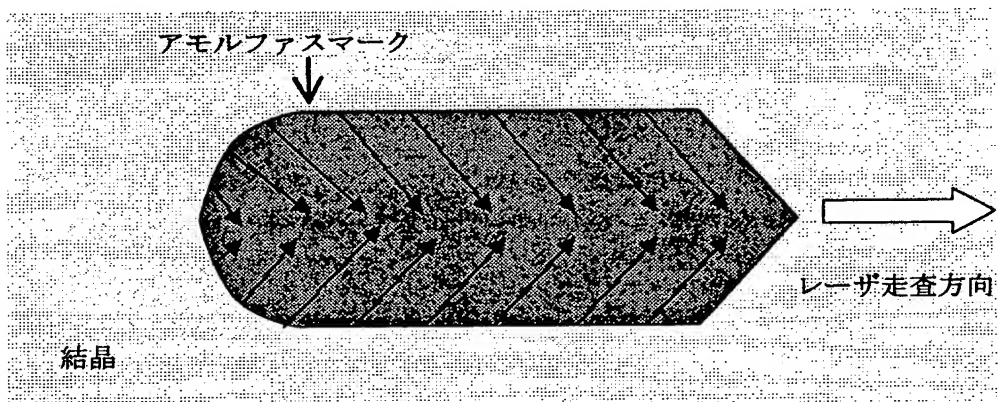
T 基準クロック

【書類名】 図面

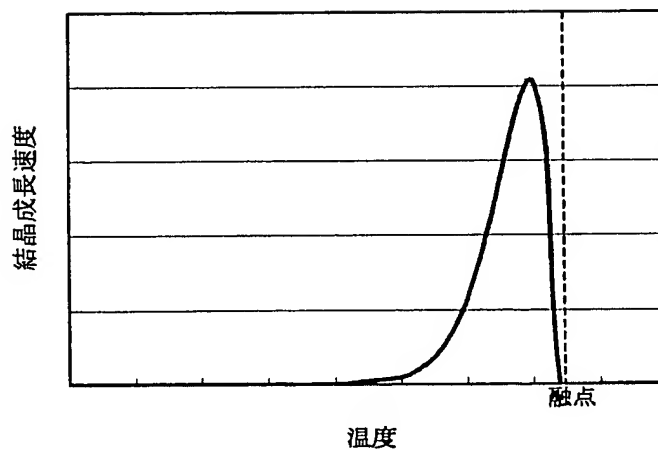
【図 1】



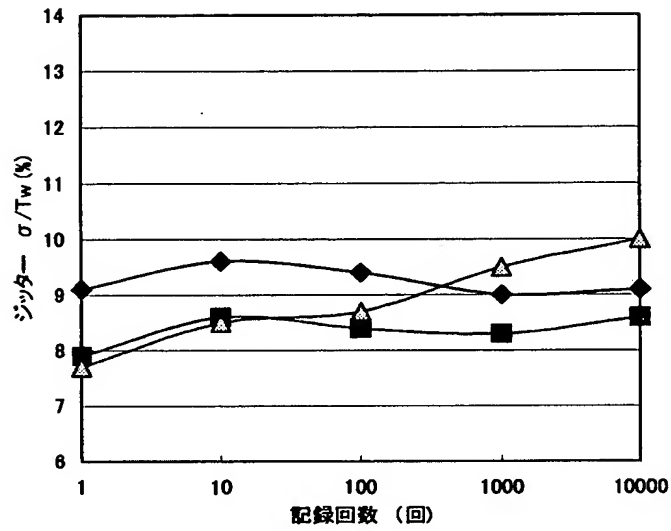
【図 2】



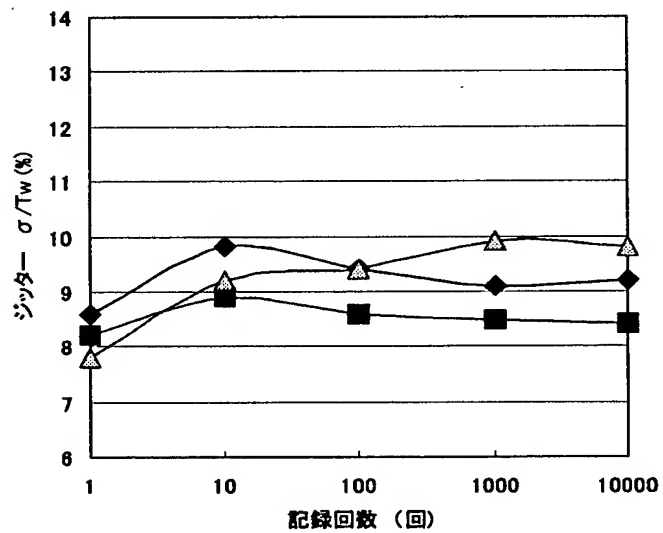
【図 3】



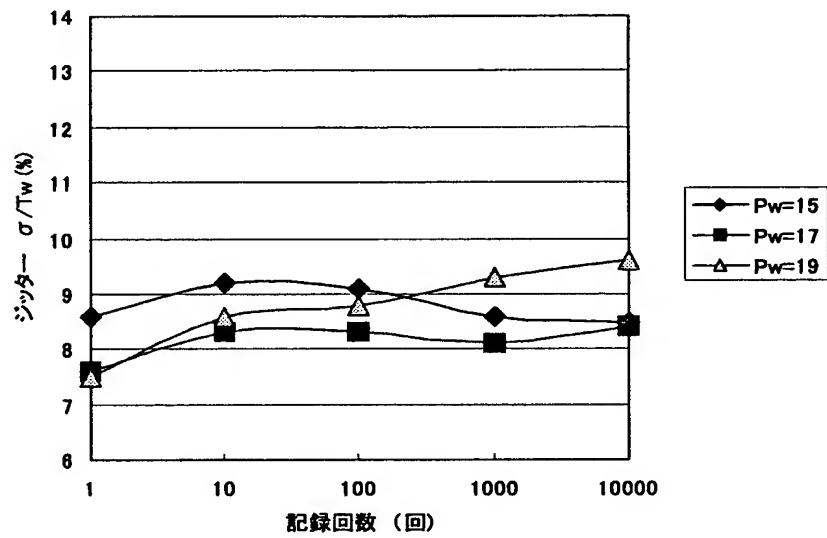
【図 4】



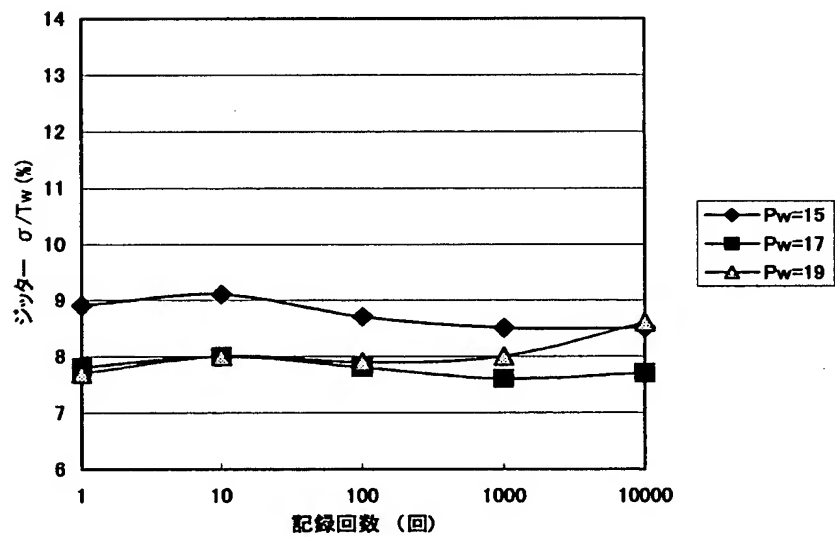
【図 5】



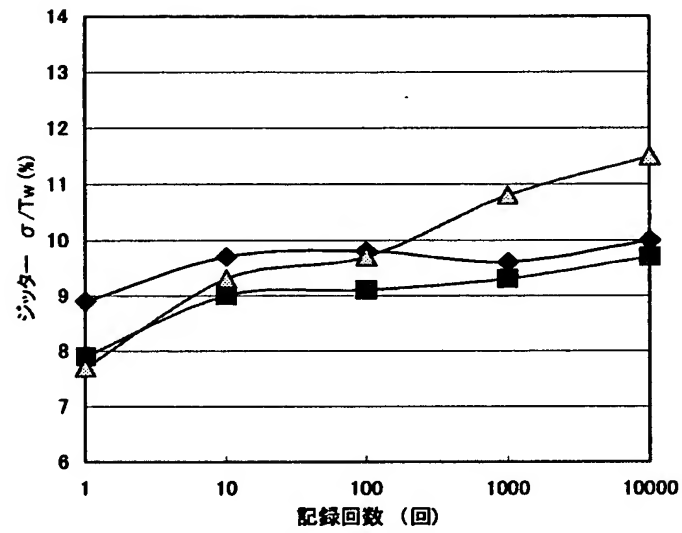
【図 6】



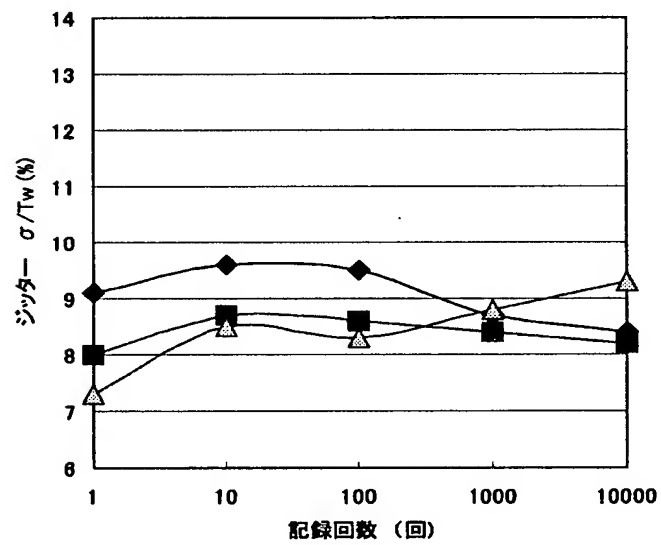
【図 7】



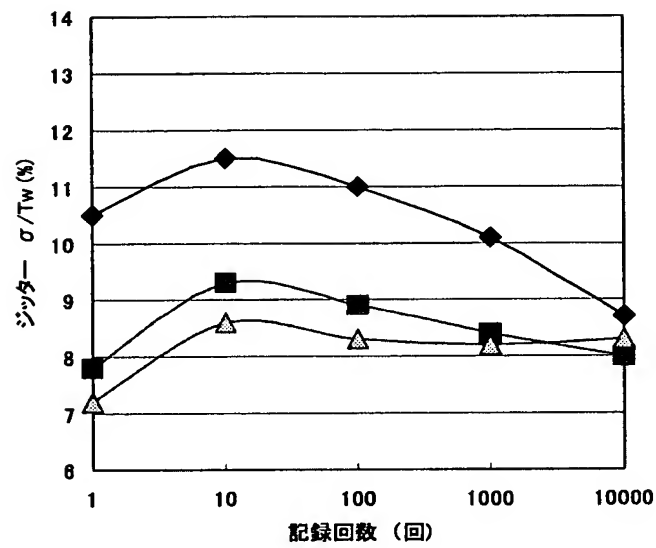
【図 8】



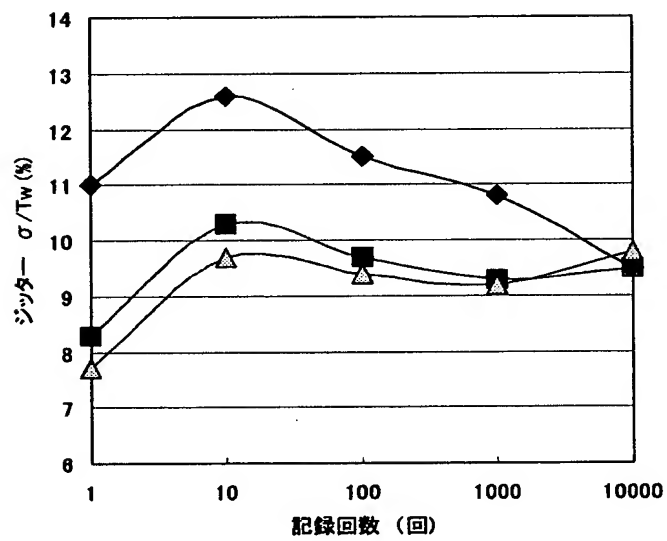
【図 9】



【図 1 0】



【図 1 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い記録パワーマージンを持ち、繰り返し記録耐久性に優れた相変化型光記録媒体の提供。

【解決手段】 (1) 透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が ZrO_2 を含む混合物からなる相変化型光記録媒体。

(2) 下部保護層と記録層との間に ZrO_2 を含む混合物からなる下部界面層を有する(1)記載の光記録媒体。

(3) ZrO_2 を含む混合物が式 $[(ZrO_2)_{1-\alpha}(X)_\alpha]_\beta(Z)_\gamma(ZnS)_\delta$ で表される(1)又は(2)記載の相変化型光記録媒体。〔式中、X:Mg、Ca、Sc、Y、希土類から選ばれる1種以上の元素の酸化物、Z:薄膜では非晶質である1種以上の酸化物、 α :2~15(モル%)、 β :40~100(モル%)、 γ :0~60(モル%)、 δ :0~60(モル%)、 $\beta + \gamma + \delta = 100$ 〕

【選択図】 図4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名 株式会社リコー